

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-085878

(43)Date of publication of application : 31.03.1995

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 06-036989

(71)Applicant : TECHNOL FINANCE CORP PTY LTD

(22)Date of filing : 08.03.1994

(72)Inventor : THACKERAY MICHAEL
MAKEPEACE
ROSARINDO JUN GAMO
FERG ERNEST EDUARD

(30)Priority

Priority number : 93 6488 Priority date : 02.09.1993 Priority country : ZA

(54) ELECTROCHEMICAL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rechargeable electrochemical battery by containing a specific lithium transient metal oxide or sulfide in an anode and a lithium metal oxide or sulfide compound in a cathode and providing a specific electrolyte between both parties.

CONSTITUTION: An anode is provided with a lithium transient metal oxide or sulfide compound, having $[B_2]X_4n-$ spinel-type skeleton structure of A $[B_2]X_4$ spinel at least one part (A and B correspond to metal cations selected from Li, Ti, V, Mn, Fe, and Co, X, X corresponds to oxide or sulfur, n-corresponds to full charge of a structural unit $[B_2]X_4$ of a skeleton structure, and a transient metal cation in a fully disagreed state has an oxidization state of an average greater than +3 with respect to Ti, +3 with respect to V, +3.5 with respect to Mn, +2 with respect to Fe, and +2 with respect to Co). An electrolyte is a liquid containing electrically insulating lithium or electrically conducting polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-85878

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M | 6/16 | Z | | |
| | 4/02 | D | | |
| | | C | | |
| | 4/58 | | | |
| | 10/40 | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-36989

(22) 出願日 平成6年(1994)3月8日

(31) 優先権主張番号 93/6488

(32) 優先日 1993年9月2日

(33) 優先権主張国 南アフリカ (Z A)

(71) 出願人 591084089

テクノロジー・ファイナンス・コーポレイ
ション (プロプライアタリイ) ・リミテツ
ドTECHNOLOGY FINANCE
CORPORATION (PROPRIE
TARY) LIMITED南アフリカ共和国、トランスバール・プロ
ビンス、サントン、グレイストン・ドラ
イブ・72、ダロス・バンク・ビルデイン
グ、セカンド・フロアー

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

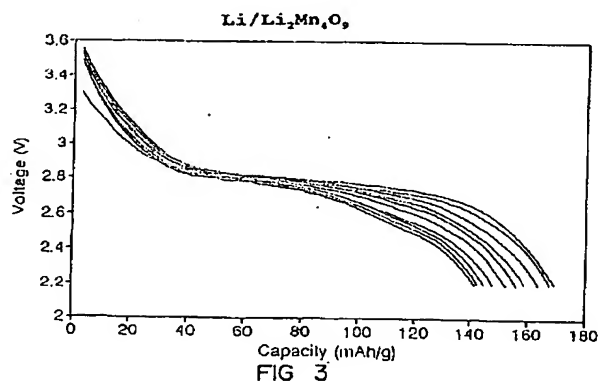
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池

(57) 【要約】

【目的】 再充電可能な電気化学電池の提供。

【構成】 電気化学電池は、アノードとして、A
[B₂] X₄ スピネルの [B₂] X₄ n-スピネル型骨格
構造を持つリチウム遷移金属酸化物又は硫化物を具備す
る (ここで、A及びBは、Li、Ti、V、Mn、Fe
及びCoから選択される金属カチオン、Xは、酸素又は
硫黄、そしてn-は、骨格構造の構造単位 [B₂] X₄
の全電荷に相当する。完全に放電した状態における遷移
金属カチオンは、Tiに対して+3、Vに対して+3、
Mnに対して+3.5、Feに対して+2、及びCoに
対して+2より大きい平均の酸化状態を有する。)。電
池は、カソードとして、リチウム金属の酸化物又は硫化
物化合物を包含する。電気的に絶縁性のリチウム含有液
体又は高分子の電気的に導電性の電解質がアノードとカ
ソードの間に設けられている。



1

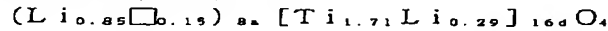
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノードの少なくとも一部分として、A [B₂] X₄ スピネルの [B₂] X₄ ⁿ⁻スピネル型骨格構造を持つリチウム遷移金属酸化物又は硫化物化合物（ここで、A 及び B は、Li、Ti、V、Mn、Fe 及び Co から選択される金属カチオン、X は、酸素（O）又は硫黄（S）、そして n - は、骨格構造の構造単位 [B₂] X₄ の全電荷に相当し、そして完全に放電した状態における遷移金属カチオンは、Ti に対して +3、V に対して +3、Mn に対して +3.5、Fe に対して +2、及び Co に対して +2 より大きい平均の酸化状態を有する）と、

カソードの少なくとも一部分として、リチウム金属酸化物又は硫化物化合物、及びアノードとカソードの間の電氣的に絶縁性のリチウム含有液体又は高分子の電氣的に導電性の電解質、とを具備し、電池の放電に際し、リチウムイオンがアノードのスピネル型骨格構造から引き出され、アノードの金属イオンの酸化状態がその結果増加し、一方、カソードの化合物中にリチウムイオンの共存挿入が生じ、カソードの金属イオンの酸化状態が対応的に減少する電気化学電池。

【請求項 2】 アノード及びカソードの化合物がリチウム金属酸化物化合物である請求項 1 の電池。

【請求項 3】 アノードの化合物において、B が単一の *



として記載され得る Li₂ Ti₃ O₇ を含む群から選択される欠陥スピネルである請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 7】 アノードの化合物が、スピネル型構造を持つリチウム-鉄-チタン酸化物であり、このスピネル型構造においてリチウム及び鉄カチオンが A 位置に配置され、リチウム、鉄、及びチタンカチオンが B 位置に配置されている請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 8】 アノードの化合物において、[B₂] X₄ 骨格構造が、骨格構造内に又は骨格構造の間隙空間内に、構造を安定させるためにリチウムイオン並びに A 及び B カチオンに対して付加的な金属カチオンを、10 原子パーセント未満の量で含む請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 9】 カソードのリチウム金属酸化物化合物が、同じくスピネル型骨格構造である請求項 1 から 8 までの何れか一つの電池。

【請求項 10】 カソードのリチウム金属酸化物化合物の骨格構造が、その基礎構造単位として、式 [B₂] X₄ ⁿ⁻の単位を持つ（ここで、[B₂] X₄ ⁿ⁻は、A [B₂] X₄ スピネルの構造単位であり、X アニオンが負に帯電したアニオン配列を形成するために配列されており、そして、A は、リチウムカチオン、B は、金属カチオン、X は、酸素（O）、そして n - は、骨格構造の [B₂] X₄ 構造単位的全電荷に相当し、アノードの遷

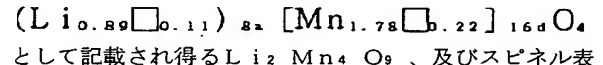
2

* 遷移金属カチオン型である請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 4】 アノードの化合物において、B が異なる遷移金属カチオンの混合物である請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 5】 アノードの化合物が、理想的スピネル表記で (Li)_{8a} [Li_{0.33}Mn_{1.67}]_{16d} O₄ として記載され得る Li₄ Mn₅ O₁₂、理想的スピネル表記で (Li)_{8a} [Li_{0.33}Ti_{1.67}]_{16d} O₄ として記載され得る Li₄ Ti₅ O₁₂、理想的スピネル表記で (Li)_{8a} [Ti₂]_{16d} O₄ として記載され得る LiTi₂ O₄、理想的スピネル表記で (Li)_{8a} [V₂]_{16d} O₄ として記載され得る LiV₂ O₄、及び理想的スピネル表記で (Fe)_{8a} [Fe_{1.5}Li_{0.5}]_{16d} O₄ として記載され得る LiFe₅ O₈ を含む群から選択される化学量論的スピネルである請求項 1 又は請求項 2 の電池。

【請求項 6】 アノードの化合物が、スピネル表記で【化 1】



として記載され得る Li₂ Mn₄ O₉、及びスピネル表記で

【化 2】

移金属カチオンがカソードのそれよりも、より陽性である。）請求項 9 の電池。

【請求項 11】 カソードの化合物において、B が単一のカチオン型である請求項 10 の電池。

【請求項 12】 カソードの化合物において、B が異なる金属カチオンの混合物である請求項 10 の電池。

【請求項 13】 カソードの化合物が、B カチオンが Li、Mn、Co 及び Ni を含む群から選択されるスピネルである請求項 10 の電池。

【請求項 14】 カソードの化合物において、[B₂] X₄ 骨格構造が、骨格構造内に又は骨格構造の間隙空間内に、構造を安定させるためにリチウムイオン並びに A 及び B カチオンに対して付加的な金属カチオンを、10 原子パーセント未満の量で含む請求項 10 から 13 までの何れか一つの電池。

【請求項 15】 カソードの化合物が、

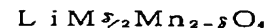
【化 3】



（ここで 0 < δ ≤ 0.1）である請求項 14 の電池。

【請求項 16】 カソードの化合物が、

【化 4】



（ここで M = Mg 又は Zn、0 < δ ≤ 0.05）である請求項 14 の電池。

【請求項 17】 カソードのリチウム金属酸化物化合物

3

が、式 $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$ (ここで $0 < x \leq 1$ 及び $0 \leq y \leq 1$) に合致する層型構造を持つ請求項 1 から 8 までの何れか一つの電池。

【請求項 18】 アノード化合物が、純粋なリチウムに対して 3V 又はそれ未満の比較的低い電圧を与え、他方カソード化合物が、純粋なリチウムに対して 3V 及び 4.5V の間の比較的高い電圧を与える請求項 1 から 17 までの何れか一つの電池。

【請求項 19】 電解質が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン及びこれらの適当な混合物を含む群から選択される有機塩に溶解された、 LiClO_4 、 LiBF_4 、及び LiPF_6 を含む群から選択される室温電解質である請求項 1 から 18 までの何れか一つの電池。

【請求項 20】 電解質が、ポリエチレンオキサイド (PEO)- LiClO_4 、 $\text{PEO-LiSO}_3\text{CF}_3$ 及び $\text{PEO-LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含む群から選択される高分子電解質である請求項 1 から 18 までの何れか一つの電池。

【請求項 21】 実質的に説明し、図示したところの新規な電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気化学電池に関する。

【0002】

【課題を解決するための手段】本発明によると、アノードの少なくとも一部分として、 $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$ スピネルの $[\text{B}_2]\text{X}_4$ スピネル型骨格構造を持つリチウム遷移金属酸化物又は硫化物 (ここで、A 及び B は、Li、Ti、V、Mn、Fe 及び Co から選択される金属カチオン、X は、酸素 (O) 又は硫黄 (S)、そして n は、骨格構造の構造単位 $[\text{B}_2]\text{X}_4$ の全電荷に相当し、そして完全に放電した状態における遷移金属カチオンは、Ti に対して +3、V に対して +3、Mn に対して +3、5、Fe に対して +2、及び Co に対して +2 より大きい平均の酸化状態を有する) と、カソードの少なくとも一部分として、リチウム金属の酸化物又は硫化物化合物、及びアノードとカソードの間の電気的に絶縁性のリチウム含有液体又は高分子の電気的に導電性の電解質、とを具備する電気化学電池が提供される。電池の放電に際し、リチウムイオンがアノードのスピネル型骨格構造から引き出され、アノードの金属イオンの酸化状態がその結果増加し、一方、カソードの化合物中にリチウムイオンの共存挿入 (concomitant insertion) が生じ、カソードの金属イオンの酸化状態が対応的に減少する。

【0003】アノード及びカソードの化合物は、特に、リチウム金属酸化物化合物であって良い。

【0004】この電池は一次電池であるのだが、特に、

4

この電池は、電池の充電中に上述のとは逆の反応が生起するような再充電可能な、即ち二次電池であっても良い。

【0005】かくして、スピネル化合物は、前に与えられた一般式 $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$ で表され得る構造を有する。ここで、面及び頂点を共有する X 四面体及び八面体からなる負に帯電したアニオン配列を形成するために、X 原子は、理論的には立方最密充填型に配列されている。式 $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$ において、A カチオン及び B カチオンは、それぞれ四面体及び八面体の位置を占める。中央

【0006】

【数 1】

(3m)

【0007】に単位セルの原点を持つ理想的なスピネル構造において、最密充填されたアニオンは空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ の $32e$ 位置に配置される。各単位セルは、結晶学的に非等価な 3 個の位置 8a、8b 及び 48f に位置する 64 個の四面体間隙と結晶学的に非等価な位置 16c 及び 16d に位置する 32 個の八面体間隙を含む。A $[\text{B}_2]\text{X}_4$ スピネルにおいて、A カチオンは、8a 四面体間隙に、そして B カチオンは、16d 八面体間隙に存在する。その結果、立方の単位セル当たり 56 個の空の四面体及び 16 個の空の八面体の位置がある。

【0008】アノードのリチウム金属酸化物化合物の骨格構造は、かくしてその基礎構造単位として、前に説明した式 $[\text{B}_2]\text{X}_4$ の単位を持っている。

【0009】そこで、本発明の電池のアノードにおいて、 $[\text{B}_2]\text{X}_4$ ホスト骨格構造の B カチオンは、16d 八面体の位置に配置され、X アニオンは、スピネル構造の $32e$ 位置に配置されたと考えられてよい。8a、8b 及び 48f 位置によって規定される四面体、及びスピネル構造の 16c によって規定される八面体は、その結果、移動性 Li^+ カチオンの拡散のために $[\text{B}_2]\text{X}_4$ 骨格構造の間隙空間を形成する。

【0010】骨格構造の B カチオンは、全体の電荷が広範囲にわたって変えることができる種々の $[\text{B}_2]\text{X}_4$ 骨格構造を提供するために、1 個のカチオン性型、又は 1 個以上の同一の又は混合原子価のカチオン性型からなることができる。

【0011】 $[\text{B}_2]\text{X}_4$ 骨格構造を持つスピネル化合物は、典型的な立方空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 以外の結晶学的空間群によって特徴づけられることもでき、そしてその結果、前に説明した理想的な立方最密充填構造を持たない。たとえば、 $0 < x < 1$ の $\text{Li}_{1-x}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 化合物、即ち、A が Li で B が Mn の化合物において、スピネル構造は、Jahn-Teller Mn^{3+} 八面体の位置イオンの結果として、正方晶対称に歪められ、化合物は、四面体及び八面体位置の命名が、空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ によって規定されるところとは異なる正方晶空間群 $\text{F}4_1/\text{ddm}$ 、又はその代わりに $\text{I}4_1/\text{adm}$ によって

特徴づけられる。

【0012】さらに、アノードは必ずしも化学量論的スピネル化合物である必要はないが、その代わりに欠陥スピネルで有り得る。欠陥スピネルは、スピネル化合物の大きな群で良く知られており、そしてA位置又はB位置あるいはA位置及びB位置の両方に空格子点を有することができる。例えば、化合物は、付加的なLi⁺カチオンが骨格に入り、かつ骨格から離れることができるように骨格構造におけるBカチオン量を変化することによって欠陥が作られるように合成され得る。この場合付加的なLi⁺カチオンは、通常B型カチオンで占められている16d八面体位置を部分的に占めることができる。このような状況下で、これらの部分的に占有した八面体は間隙空間の部分形成を形成すると考えることができる。逆に言えば、化合物は、また、スピネル構造の8a、8b及び48f四面体並びに16c八面体間隙によって規定される間隙空間の部分が、B型カチオンによって占有されることができ、それによって、これらの特定の位置を、移動性Liカチオンを少なくとも部分的に受けつけなくするように合成され得る。[B₂]X₄骨格構造は、ある場合には、骨格構造内に、又は骨格構造の間隙空間内に少数割合、通常10原子パーセント未満の移動性Li型カチオン以外のカチオン、又はA及びB型カチオンを包含することができ、このことは構造の安定に役立

【0013】

【化5】



【0014】（ここで0<δ≤0.1）、例えば、Li*



【0022】として記載され得るLi₂Ti₃O₇である。欠陥スピネルにおいて、A及びB位置上のLi⁺の分布は化合物から化合物へ変化し得る。

【0023】代わりに、アノードの化合物は、化学量論的又は欠陥スピネルで有り得るスピネル型構造であって、リチウム及び鉄カチオンがA位置に配置され、リチウム、鉄、及びチタンカチオンがB位置に配置されるところのリチウム-鉄-チタン酸化物のような遷移金属カチオンの混合物を有している前記スピネル型構造を持ち得る。

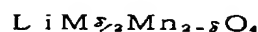
【0024】本発明の好ましい実施例では、遷移金属カチオン、Ti、V、Mn、Fe及びCoは、スピネル構造のB位置に優先的に又は完全に存在するが、一方Liカチオンは、この構造のA位置に優先的に又は完全に存在する。

【0025】カソードのリチウム金属酸化物化合物も、またスピネル型骨格構造を持ち得る。その結果、カソードのリチウム金属酸化物化合物の骨格構造は、アノードの遷移金属カチオンがカソードのそれよりも、より陽性であり、その基礎構造単位として、前に記載したよう

*Li_{0.03}Mn_{1.97}O₄（δ=0.03である）及び

【0015】

【化6】



【0016】（ここでM=Mg又はZn、0<δ≤0.05）、例えば、LiMg_{0.025}Mn_{1.95}O₄が、化学量論的スピネルLiMn₂O₄より循環(cycling)に対してより安定である。

【0017】アノードの化合物は、下記群から選択される化学量論的スピネルで有り得る。理想的スピネル表記で(Li)_{8a}[Li_{0.33}Mn_{1.67}]_{16d}O₄として記載され得るLi₄Mn₅O₁₂、理想的スピネル表記で(Li)_{8a}[Li_{0.33}Ti_{1.67}]_{16d}O₄として記載され得るLi₄Ti₅O₁₂、理想的スピネル表記で(Li)_{8a}[Ti₂]_{16d}O₄として記載され得るLiTi₂O₄、理想的スピネル表記で(Li)_{8a}[V₂]_{16d}O₄として記載され得るLiV₂O₄、及び理想的スピネル表記で(Fe)_{8a}[Fe_{1.5}Li_{0.5}]_{16d}O₄として記載され得るLiFe₅O₈である。

【0018】代わりに、アノードの化合物は、下記群から選択される欠陥スピネルで有り得る。スピネル表記で

【0019】

【化7】



【0020】として記載され得るLi₂Mn₄O₉、及びスピネル表記で

【0021】

【化8】

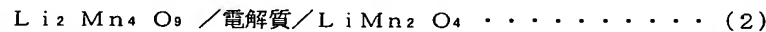
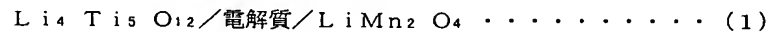
な、A[B₂]X₄スピネルの式[B₂]X₄骨格構造を持つことができる。

【0026】カソードの化合物において、A及びBは、一つの型の金属カチオン、又は異なる金属カチオンの混合物で有り得る。カソードの化合物は、前に記載したように、化学量論的又は欠陥スピネルで有り得る。

【0027】カソードの化合物がスピネル型構造であるときは、B型カチオンとしてLi、Mn、Co又はNiあるいはこれらの混合物を有する群、例えば、前に記載したように、構造を安定するために、任意に付加的な金属カチオンが添加される、Li_xMn₂O₄（ここで0<x≤1）及びLi_xCo₂O₄（ここで0<x≤2）から選択され得る。代わりに、カソード化合物は、他の構造の型、例えば、式Li_xCo_{1-y}Ni_yO₂（ここで0≤y≤1及び0<x≤1）で規定される系で見いだせるような層型構造を持ち得る。

【0028】通常、アノード化合物は、純粋なLiに対して比較的に低い電圧を与えるスピネル化合物、典型的に3V又はそれ未満を与える化合物から選択され、他方、カソード化合物は、純粋なLiに対して比較的に高

い電圧を与えるスピネル化合物、典型的に4.5Vと3Vの間を与える化合物から選択される。例えば、 $\text{Li}/\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電池は、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($0 < x < 1$)で放電する際にほぼ1.5Vの平均電圧を供給し、他方、 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 電池は、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($0 < x < 1$)で放電する際にほぼ4Vの平均電圧を供給する。そこで、本発明による電池は、アノードとして $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及びカソードとして $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を有することができ、放電の際に約2.5Vを供給し、これは、ニッケル-カドミウム電池の電圧の*10



このような電池を放電状態で負荷を与えるのが便利であるけれども、望むならば、電池は、充電状態で負荷を与えられても良い。これに関して、本発明のアノードは、前に説明したように、リチウムスピネル構造又は

[B₂]X₄スピネル骨格を有する脱リチウムスピネル構造を有する。

【0030】(1)において、 Li^+ イオンは、平均原子価3.5からより高い値へマンガンイオンの共存酸化を伴って充電する際に、 $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ から抽出され、平均原子価+4の状態からより低い値へチタンカチオンの共存還元を伴って $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に挿入される。この過程の間に、如何なる金属リチウムの形成なしに、酸化物構造の間を Li^+ イオンは移動(shuttle)するようにされ、アノード及びカソード構造における遷移金属カチオンの酸化状態における変化から電池の電圧が得られる。

【0031】電解質は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、又は LiPF_6 のような室温電解質を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、又は適当なこれらの混合物のような適当な有機塩に溶解したもので有り得る。しかしながら、代わりに、ポリエチレンオキシド(PEO)- LiClO_4 、 $\text{PEO}-\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 及び $\text{PEO}-\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のような、室温又は高められた温度、例えば、約120℃で機能するいかなる適当な高分子電解質であって良い。

【0032】本発明は、非限定的な実施例によって、そして添付の図面を参考にして説明する。

【0033】下記の化学量論的スピネル及び欠陥スピネル化合物は、以下の実施例におけるアノード材料として使用されるために選択された。

【0034】a) $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$

b) $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

c) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

d) LiFe_5O_8

e) $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル(ここで、 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Ti}=2:2:1$)

これら化合物の粉末X線回折パターンは、それぞれ、図

*ほぼ2倍である。他の実施例では、 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 電池は、たいていの放電にわたってほぼ2.8Vの電圧を供給する。したがって、本発明の電池は、 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_4\text{O}_9$ アノード及びカソードとして $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 有することができ、放電の際に約1.2Vを供給し、これは、通常のニッケル-カドミウム電池の典型的な電圧である。このような電池を、例えば、下記の配置で、放電状態で負荷を与えるのが便利である。

【0029】

1(a)-(e)に与えられている。

【0035】下記のスピネル及び非スピネル化合物は、以下の実施例におけるカソード材料として使用されるために選択された。

【0036】a) LiMn_2O_4 (スピネル型構造)

b) $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (スピネル型構造)

c) LiCoO_2 (層型構造)

これら化合物の粉末X線回折パターンは、それぞれ、図2(a)-(c)に与えられている。

【0037】

【実施例】

実施例1

$\text{Li}/\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 電池は、図3に示すように放電の際に約2.8Vの平均電圧で150mAh/gを供給し、 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 電池は、図8に示すように放電の際に約3.8Vの平均電圧で120mAh/gを供給することを考慮するならば、本発明による、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ (アノード)/電解質/ LiMn_2O_4 (カソード)(2)の構成を有する電池が組み立てられた。

【0038】カソードの LiMn_2O_4 スピネル化合物は、 LiOH と $\gamma\text{-MnO}_2$ (化学的に製造した二酸化マンガン、CMD)とを最初に450℃で48時間、その後750℃で48時間反応させることで合成した。この化合物の粉末X線回折パターンを図2(a)に示す。

【0039】 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は、 LiOH と MnCO_3 を345℃で32時間反応させることで合成した。この化合物の粉末X線回折パターンを図1(a)に示す。このパターンは、主として $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 欠陥スピネル相の特徴であるが、付加的に僅かな非常に弱いピークを、例えば42°2θ及び53°2θに包含する。これらのピークは、非常に少ない割合のリチウム化 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相を示すものである。

【0040】形式 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ /電解質/ LiMn_2O_4 (2)の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の1M LiClO_4 であった。電池の始めの9充電及び8放電サイクルを図11に示す。0.1mAの電流が充電及び放電の両方に使用された。電池は、それぞれ1.5V及び0.4

5 V の上方及び下方の電圧限界の間で循環した。

【0041】実施例 2

$\text{Li}/\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 電池は、図 4 に示すように放電の際に約 2.7 V の平均電圧で 150 mAh/g を供給し、 $\text{Li}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 電池は、図 9 に示すように放電の際に約 3.9 V の平均電圧で 100 mAh/g を供給することを考慮するならば、本発明による、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (3) の構成を有する電池が組み立てられた。

【0042】カソードの $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ スピネル化合物は、 LiOH と $\gamma\text{-MnO}_2$ (化学的に製造した二酸化マンガン、CMD) とを最初に 450°C で 48 時間、その後 650°C で 48 時間反応させることで合成した。この化合物の粉末 X 線回折パターンを図 2 (b) に示す。

【0043】 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ は、 Li_2CO_3 と MnCO_3 を 400°C で 10 時間反応させることで合成した。この化合物の粉末 X 線回折パターンを図 1 (b) に示す。このパターンは、主として $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ スピネル相の特徴である。

【0044】形式 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (3) の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の 1M LiClO_4 であった。電池の始めの 5 充電/放電サイクルを図 12 に示す。0.1 mA の電流が充電及び放電の両方に使用された。電池は、それぞれ 1.6 V 及び 0.5 V の上方及び下方の電圧限界の間で循環した。

【0045】実施例 3

$\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電池は、図 5 に示すように放電の際に約 1.5 V の平均電圧で 120 mAh/g を供給し、 $\text{Li}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 電池は、図 9 に示すように放電の際に約 3.9 V の平均電圧で 100 mAh/g を供給することを考慮するならば、本発明による、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (4) の構成を有する電池が組み立てられた。

【0046】カソードの $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ スピネル化合物は、実施例 2 と同様に合成した。

【0047】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、 Li_2CO_3 と TiO_2 を、0.87 の Li/Ti 原子比を用いて、500°C で 12 時間そして 1000°C で 12 時間反応させることで合成した。この温度での Li_2O の揮発性の故に、僅かに過剰のリチウムが使用された。この化合物の粉末 X 線回折パターンを図 1 (c) に示す。このパターンは、主として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネル相の特徴である。

【0048】形式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (4) の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の 1M LiClO_4 であった。電池の始めの 7 充電/放電サイクルを図 13 に示す。0.1 mA の電流が充電及び放電の

両方に使用された。電池は、それぞれ 2.8 V 及び 1.9 V の上方及び下方の電圧限界の間で循環した。

【0049】実施例 4

$\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電池は、図 5 に示すように放電の際に約 1.5 V の平均電圧で 120 mAh/g を供給し、 Li/LiCoO_2 電池は、図 10 に示すように放電の際に約 3.9 V の平均電圧で 140 mAh/g を供給することを考慮するならば、本発明による、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ LiCoO_2 (5) の構成を有する電池が組み立てられた。

【0050】カソードの LiCoO_2 スピネル化合物は、 CoCO_3 と Li_2CO_3 とを最初に 400°C で 48 時間、その後 900°C で 48 時間反応させることで合成した。この化合物の粉末 X 線回折パターンを図 2 (c) に示す。

【0051】実施例 3 と同様に合成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、この実施例でアノードに使用された。

【0052】形式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /電解質/ LiCoO_2 (5) の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の 1M LiCoO_4 であった。電池の始めの 3 充電/放電サイクルを図 14 に示す。0.1 mA の電流が充電及び放電の両方に使用された。電池は、それぞれ 2.8 V 及び 1.9 V の上方及び下方の電圧限界の間で循環した。

【0053】実施例 5

$\text{Li}/\text{LiFe}_5\text{O}_8$ 電池は、図 6 に示すように放電の際に約 1.0 V の平均電圧で 100 mAh/g を供給し、 $\text{Li}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 電池は、図 9 に示すように放電の際に約 3.9 V の平均電圧で 100 mAh/g を供給することを考慮するならば、本発明による、 LiFe_5O_8 /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (6) の構成を有する電池が組み立てられた。

【0054】カソードの $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ スピネル化合物は、実施例 2 と同様に合成した。

【0055】 LiFe_5O_8 は、 Li_2CO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を、1:5 のモル比で、900°C で 24 時間反応させることで合成した。この化合物の粉末 X 線回折パターンを図 1 (d) に示す。

【0056】形式 LiFe_5O_8 /電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (6) の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の 1M LiClO_4 であった。電池の始めの充電サイクルを図 15 (a) に示す。0.1 mA の電流が充電及び放電の両方に使用された。電池は、4.1 V の上方の電圧限界を持っていた。

【0057】実施例 6

$\text{Li}/\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル電池は、図 7 に示すように放電の際に約 0.6 V の平均電圧で 80 mAh/g を供給し、 $\text{Li}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 電池は、図 9 に示すように放電の際に約 3.9 V の平均電圧で 1

11

0.0mAh/gを供給することを考慮するならば、本発明による、 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル/電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (7)の構成を有する電池が組み立てられた。

【0058】カソードの $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ スピネル化合物は、実施例2と同様に合成した。

【0059】 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネルは、 Li_2CO_3 と Fe_2TiO_5 を、2:2:1の $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Ti}$ の原子比で、500℃で6時間及び900℃で16時間反応させることで合成した。この化合物の粉末X線回折パターンを図1(e)に示す。このパターンは、主としてスピネル型相の特徴である。

【0060】形式 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル/電解質/ $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (7)の電池が、次いで組み立てられた。使用される電解質はプロピレンカーボナイト中の 1M LiClO_4 であった。電池の始めの充電サイクルを図15(b)に示す。0.1mAの電流が充電及び放電の両方に使用された。電池は、4.4Vの上方の電圧限界を持っていた。

【0061】実施例7

$\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネルは、 Li_2CO_3 と Fe_2TiO_3 を、1:2:1の $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Ti}$ の原子比で、500℃で6時間、その後900℃で16時間反応させることで合成した。プロピレンカーボナイト中の 1M LiClO_4 電解質を有する $\text{Li}/\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル電池の循環電圧電流図を図16に示す。これは、 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル電極の再充電可能な特徴、特に、リチウムに対し約1.5Vで起こる Li 挿入/引き抜きの再充電可能性を示す。

【0062】実施例5、6及び7は、鉄を含むスピネル型酸化物がリチウムに対する低い電圧を与えるので、特に、アノードとしてこれら酸化物を使用する可能性を示している。さらに、実施例で与えられた実験データは、遷移金属酸化物の、ロッキングチェア (rocking chair) 再充電可能なリチウム電池用の電気化学対を提供する能力を説明する。この電池において、リチウムイオンが、2個の遷移金属酸化物電極間に輸送され、この電池のアノードはスピネル型構造を有しており、電池は Li^+ イオンを含有する液体又は高分子電解質を使用する。したがって、本発明の電気化学電池は、金属リチウムアノードを含まず、その結果金属リチウムアノード、実際はリチウム-炭素アノードを含むリチウム電池より本質的に安全である。特に、このような電池

12

は、炭素アノードを持つ電池より、より一定の動作電圧を与えるという付加的効果を有する。本発明の電池は、主に再充電可能な電池として使用するために設計されているが、前に指摘したように、所望ならば、一次電池としても利用される。

【0063】本発明の原理はリチウム金属酸化物化合物の使用で示されてきたが、電極の化合物は、酸化物である代わりに、硫化物で有り得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による再充電可能な電気化学電池のアノード材料として使用するに適する化合物の粉末X線回折パターンを示す。

【図2】本発明による再充電可能な電気化学電池のカソード材料として使用するに適する化合物の粉末X線回折パターンを示す。

【図3】既知の $\text{Li}/\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図4】既知の $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図5】既知の $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図6】既知の $\text{Li}/\text{LiFe}_5\text{O}_8$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図7】既知の $\text{Li}/\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図8】既知の $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図9】既知の $\text{Li}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図10】既知の Li/LiCoO_2 電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図11】本発明による実施例1の電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図12】本発明による実施例2の電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

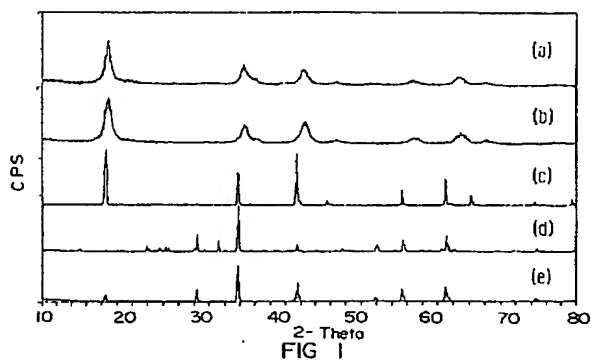
【図13】本発明による実施例3の電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図14】本発明による実施例4の電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

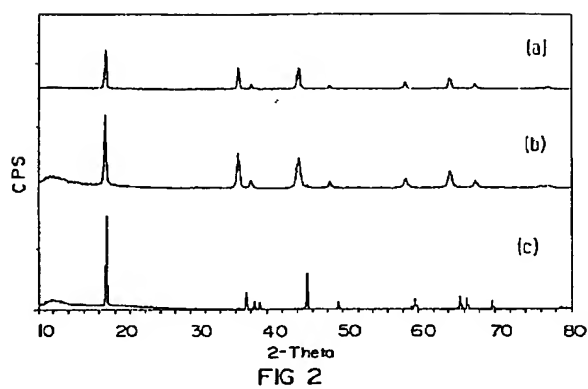
【図15】本発明による実施例5及び6の電池に対する電圧対容量のプロットを示す。

【図16】実施例7の $\text{Li}/\text{Li}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 酸化物スピネル電池の循環電圧電流図を示す。

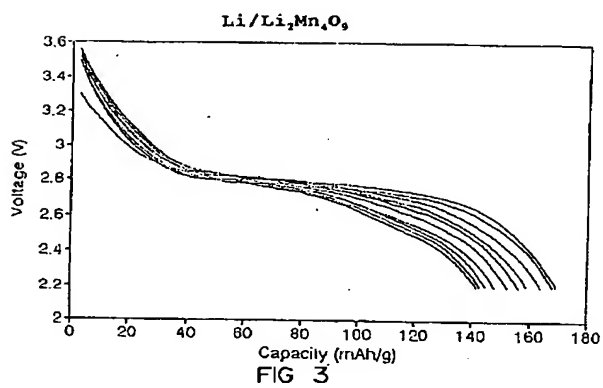
【図 1】



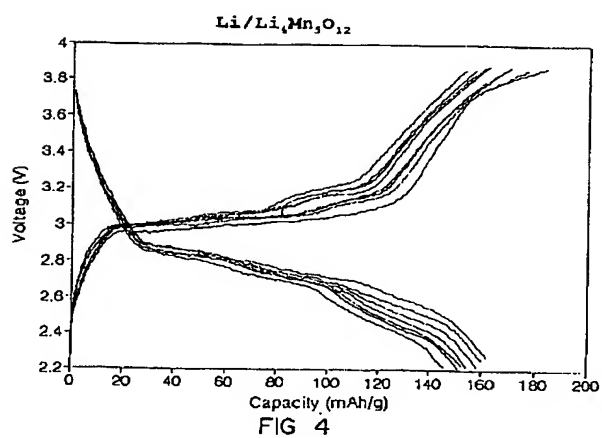
【図 2】



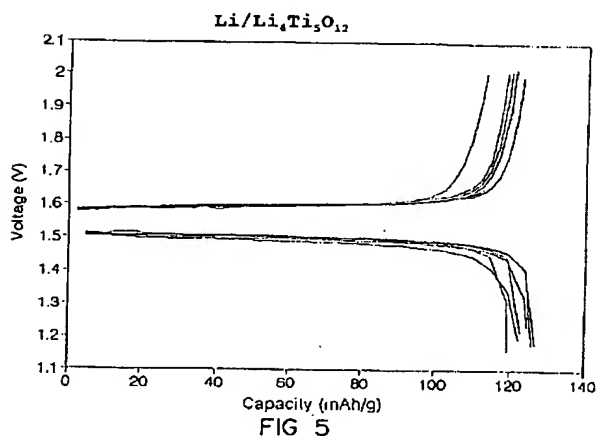
【図 3】



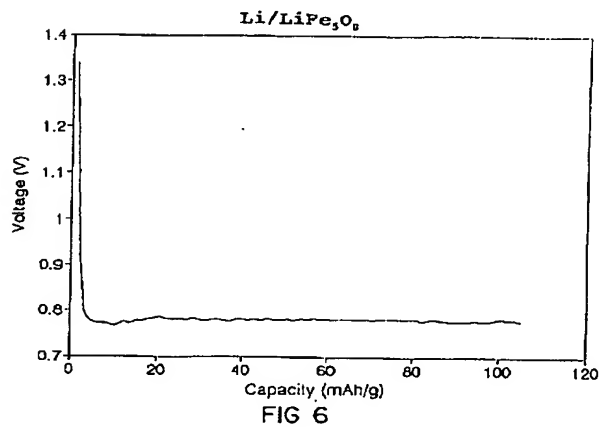
【図 4】



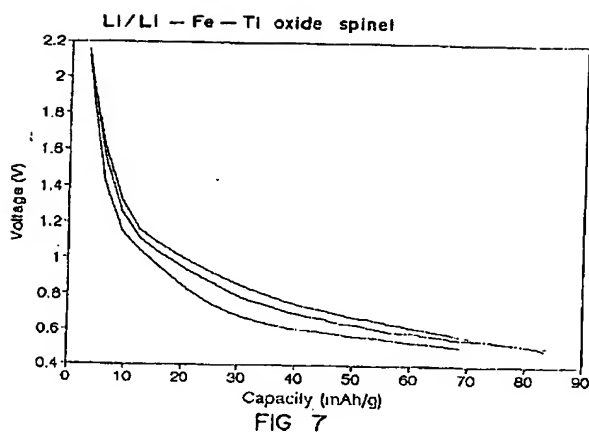
【図 5】



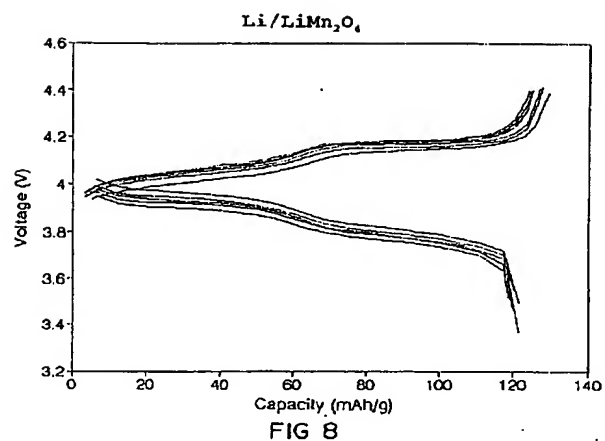
【図 6】



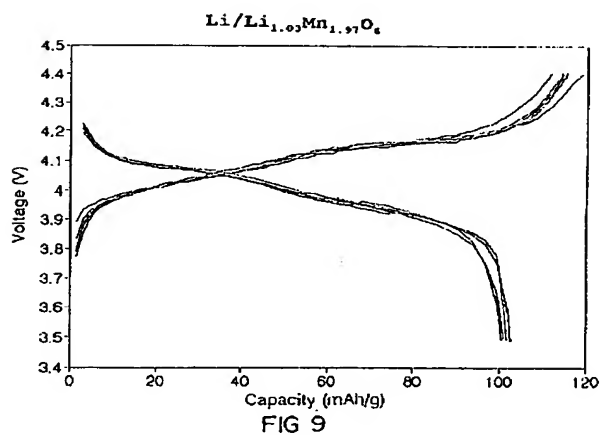
【図7】



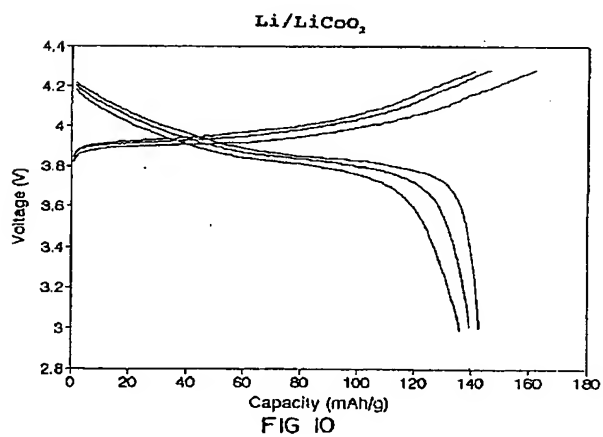
【図8】



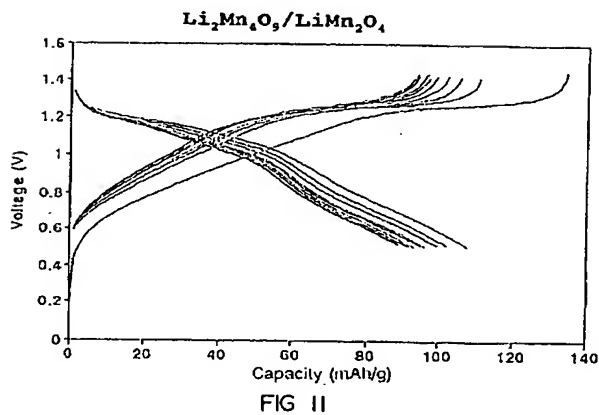
【図9】



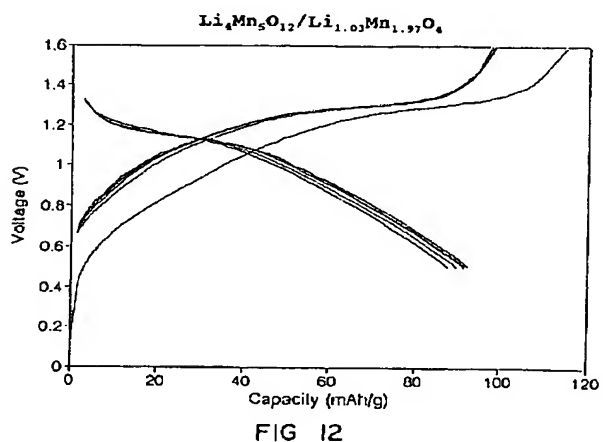
【図10】



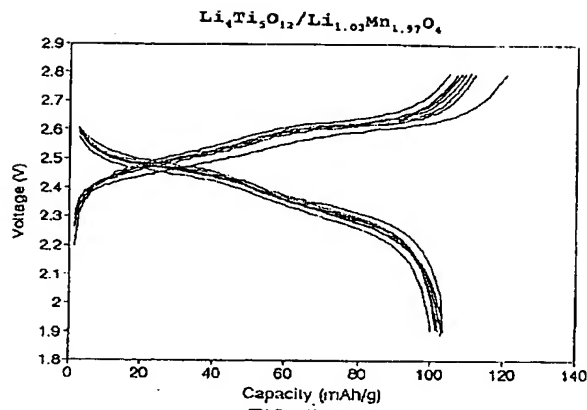
【図11】



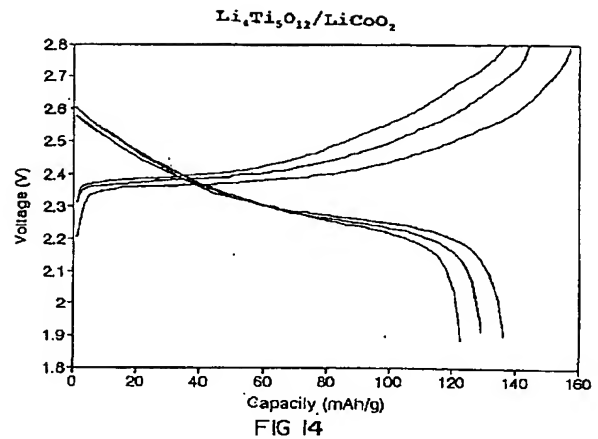
【図12】



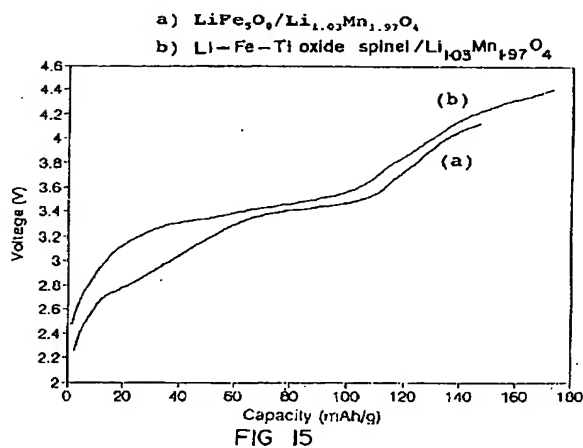
【図 13】



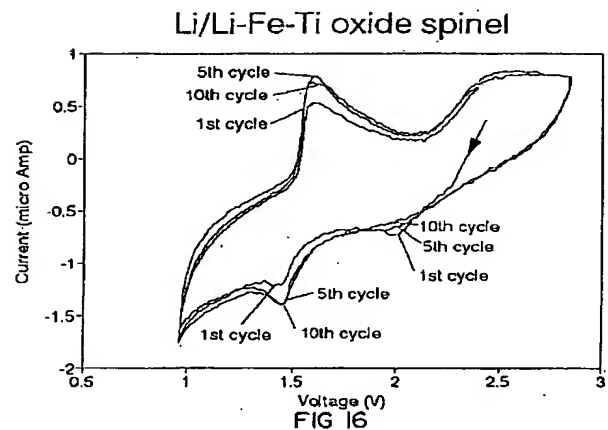
【図 14】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 マイケル・メイクピース・ザツクレイ
南アフリカ共和国、トランスバール・プロ
ビンス、プレトリア、リンウッド・リッ
ジ、カリビア・ストリート・153

(72) 発明者 ロサリンド・ジユン・ガモウ
南アフリカ共和国、トランスバール・プロ
ビンス、プレトリア、ガースフオンティ
ン、アルバート・アダムソン・ストリー
ト・341

(72) 発明者 アーネスト・エデュアード・ファアグ
南アフリカ共和国、トランスバール・プロ
ビンス、ウイロー・パーク、オーカバン
ゴ・アベニュー・14